



بررسی اندازه گیری عناصر نادر خاکی با روش کمپلکس سنجی

حسین غفوریان، هاله فروتن

مرکز تحقیقات هسته ای، سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

در این کار پژوهشی، اندازه گیری یونهای نادر خاکی با مقادیر بسیار کم به روش کمپلکس سنجی انجام شده است.^۱ در این روش از لیگاند ۵-برمو-۲-پیریدیلازو (۲-۵-دی اتیل آمینوفنل (5-BrPADAP) در حضور پلی اکسی اتیلن ایزواکتانوفنیلات (TritonX-100)^۲ استفاده شده و شرایط بهینه برای اندازه گیری یونها به صورتهای منفرد و دسته جمعی مطالعه شده است. اثرهای pH، غلظت واکنشگرها و وجود یونهای مزاحم بررسی شده و اندازه گیریها در طول موج ۵۵۵ نانومتر (برای Lu در ۵۵۰ نانومتر) و در pH ردیف ۸/۹۵ تا ۱۰ به عمل آمده است، و حد آشکارسازی این یونها بر طبق قانون بیر-لامبرت^۳ هم به طور منفرد و هم به صورت دسته جمعی، ۰/۸۱ p.p.m. (در محلول) و ضریب جذب آنها در محدوده^۴ $1.0 \times 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ - $1.16 \times 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ بدست آمد.

روش کمپلکس سنجی به ویژه در اندازه گیری دسته جمعی یونهای نادر خاکی و در تهیه فلوشیت جداسازی و خالص سازی این یونها از سنگ معدن از لحاظ سادگی عمل، سرعت و مقرون به صرفه بودن روش بسیار مناسبی است.

مقدمه

عناصر نادر خاکی در سالهای اخیر اهمیت زیادی در کاربردهای مهم فلزشناسی (متالورژی) و فناوری پیشرفته صنعتی پیدا کرده اند. اندازه گیری این عناصر به طور جداگانه و یا به صورت دسته جمعی در نمونه های اولیه سنگ معدن یا در نمونه های تغلیظ شده و یا در مواد مختلف صنعتی به علت شباهت و نزدیکی خواص فیزیکی و شیمیایی خود، مشکلات زیادی را در بردارد که نمی توان آنها را براساس خاصیت انتخابی و حساسیت بالا بخوبی اندازه گیری کرد. روش کمپلکس سنجی نسبت به روشهای تجزیه دیگر از جمله گراویمتری، پولاروگرافی، جذب اتمی، فعال سازی با نوترون روشی سریع و مناسب می باشد. حساسیت این روش با استفاده از ترکیبات محتوی گروه آزو ($N=N$) [۱ و ۴] بسیار بالا بدست آمده است و چون در اکثر موارد قابلیت انحلال کمپلکس آنها در آب کم است، عوامل مختلف ریزوارهای^۴ (مجموعه ای از ذرات ریز) حلالیت آنها و در نتیجه حساسیت روش را افزایش داده از روشهای استخراج پرهزینه و دشوار جلوگیری می نماید [۵ و ۶].

ضریب جذب مولی این نوع کمپلکسها در محدوده^۴ $1.0 \times 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ - $1.16 \times 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ می باشد ولی انتخاب پذیری خوبی

ندارند. بنابراین، برای جلوگیری از تداخل عناصر مزاحم باید از فرایندهای جداسازی و پوشش^۵ قبل از اندازه گیری استفاده کرد [۷]. در این کار پژوهشی از روش کمپلکس سنجی با لیگاند ۵-برمو-۲-پیریدیلازو (۲-۵-دی اتیل آمینوفنل در حضور پلی اکسی اتیلن ایزواکتانوفنیلات استفاده شده است که روشی سریع و ساده بوده و دارای حساسیت مناسب می باشد. چون اختلاف قابل ملاحظه ای در تشکیل کمپلکس های عناصر این گروه وجود ندارد، شرایط بهینه فقط برای یون هولمیوم معین شدند*.

برای تعیین و آشکارسازی عناصر نادر خاکی با روش کمپلکس سنجی می توان از روشهای کروماتوگرافی مبادله یونی یا

۱- وجود معادن اسفوردی با عیار نسبتاً بالای عناصر نادر خاکی انگیزه شروع این کار بوده است.

۲- TX-100 با علامت اختصاری ۳- Beer-Lambert

۴- micellar ۵- masking

*- به منظور مقایسه نتایج، از تجزیه به روش فعال سازی نوترونی، که روشی غیرمغرب است، برای

تعیین ناخالصیهای موجود در نمونه اکسید هولمیوم نیز استفاده شد. ولی به علت طولانی بودن مدت

تجزیه و تحلیل عناصر نادر خاکی، تداخل طیفها در آنالیز دسته جمعی یونها و هزینه یزی، این

روش باید جداگانه بطور کامل بررسی شود.

کروماتوگرافی مایع نیز استفاده کرد [۸ و ۹].

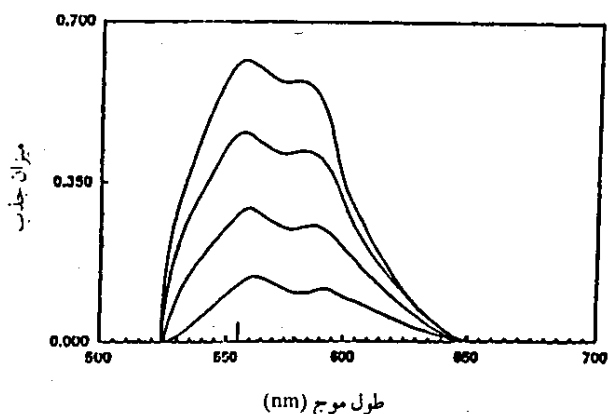
محلول نمونه تهیه می‌گردد).

۱-۳- منحنی جذب

محلول یونهای نادر خاکی با 5-BrPADAP و TritonX-۱۰۰ کمپلکس بنفش رنگی را تشکیل می‌دهند. در شکل ۱ منحنی جذب کمپلکس Ho (با غلظتهای ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲ p.p.m.) و با مقایسه با محلول شاهد در pH=۹/۲۵ نشان داده شده است (محلول واکنشگر 5-BrPADAP قرمز رنگ و طیف جذبی آن حدود طیف جذبی کمپلکس است، و بیشینه جذب واکنشگر در طول موجهای ۴۴۵ و ۵۲۰ و ۵۵۰ نانومتر مشاهده شده است). بیشینه مقدار جذب، pH بهینه و ضریب جذب مولی این کمپلکسها در جدول ۱ درج شده است. بیشینه طول موج جذب برای کمپلکسهای Ho، Ce، Sm، Dy، Eu، ۵۵۵ نانومتر و برای Lu، ۵۵۰ نانومتر است. قله دیگری در طیف جذبی این عناصر دیده می‌شود که برای Lu در طول موج ۵۸۰ نانومتر و برای بقیه یونها در ۵۸۵ نانومتر است، ولی به علت ضریب جذب مولی و حساسیت بیشتر، از طول موجهای ۵۵۵ و ۵۵۰ نانومتر برای تجزیه و تحلیل کمی و کیفی استفاده شده است. نتایج تجربی بطور کلی، براساس طول موج ۵۵۵ نانومتر بدست آمده‌اند و کمپلکس Lu نیز در این طول موج ضریب جذب مولی مناسبی داشته است.

۲-۳- اثر pH

برای تعیین اثر pH بر میزان جذب کمپلکسهای عناصر نادر خاکی



شکل ۱- منحنی جذب کمپلکس هولمیوم (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ p.p.m.)

۲- مواد و دستگاهها

الف - محلولهای استاندارد عناصر نادر خاکی (۱۰۰۰ p.p.m.) محلول استاندارد هولمیوم با غلظت ۱۰۰۰ p.p.m. از حل کردن اکسید هولمیوم با درجه خلوص بالا در حلال اسید کلریدریک یک مولار و آب مقطر تهیه و از محلولهای استاندارد Dy، Eu، Sm، Ce، Lu با غلظت ۱۰۰۰ p.p.m. استفاده شد.

- محلول واکنشگر 5-BrPADAP (۵ w/v یا ۵۰۰ p.p.m.) برای تهیه این محلول، ۵ گرم از این واکنشگر در ۱۰۰ میلی‌لیتر متانول حل می‌شود.

- محلول TritonX-۱۰۰ (۵ v/v)

۵ میلی‌لیتر TritonX-۱۰۰ به آرامی در مقداری از آب مقطر گرم حل و به بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد.

- محلول بافر آمونیاک - اسید نیتریک (یک مولار)

محلولهای بافر با pH هائی در محدوده ۶ تا ۱۱، با اضافه کردن قطره قطره محلول اسید نیتریک یک مولار به محلول آمونیاک یک مولار تهیه و به وسیله pH متر با دقت ± 0.5 کنترل می‌شوند.

ب- دستگاهها

- اسپکتروفتومتر مدل UV-265/FW shimadzo

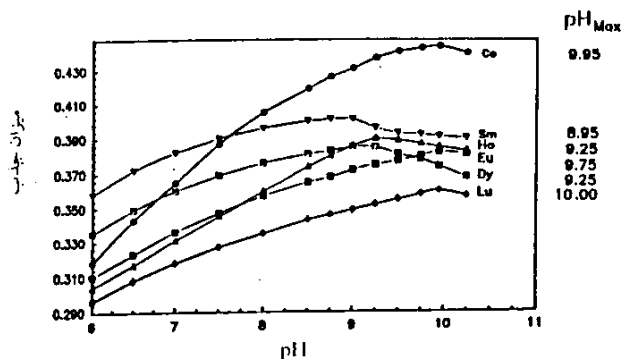
- pH متر مدل Metrohm-620 با دقت ± 0.5

۳- روش کمپلکس‌سنجی

۵ میلی‌لیتر محلول 5-BrPADAP با غلظت ۲۵۰ p.p.m. و ۵ میلی‌لیتر TritonX-100 (۵ v/v)، و ۵ میلی‌لیتر محلول بافر آمونیاک - اسید نیتریک با pH=۹/۲۵ در بالن نشاندار ۲۵ میلی‌لیتری ریخته می‌شود؛ سپس محلولهای عناصر نادر خاکی (Ho، Ce، Eu، Dy، Lu) از صفر تا ۲۰ میکروگرم بطور جداگانه با آنها بخوبی مخلوط و با آب مقطر به حجم رسانیده می‌شود و با استفاده از سیل یک سانتی متری بیشینه جذب در طول موج ۵۵۵ نانومتر (برای Lu در ۵۵۰ نانومتر) به کمک محلول شاهد در دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری می‌شود (محلول شاهد با همان شرایط

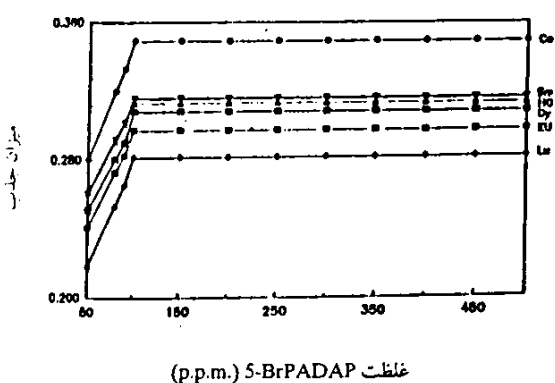
جدول ۱- بیشینه طول موج جذب، pH بهینه و ضریب جذب مولی

کمپلکسهای REE

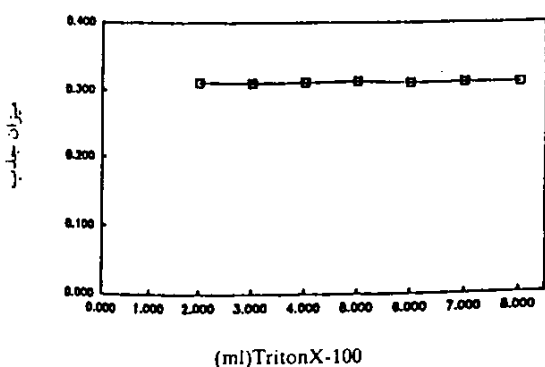


عنصر	بیشینه طول موج (nm)	pH بهینه	ضریب جذب مولی (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Ho	555	9/25	1/29 x 10 ⁵
Ce	555	9/95	1/18 x 10 ⁵
Sm	555	8/95	1/21 x 10 ⁵
Eu	555	9/75	1/16 x 10 ⁵
Dy	555	9/25	1/25 x 10 ⁵
Lu	550	10	1/26 x 10 ⁵

شکل ۲- منحنی تغییرات میزان جذب بر حسب pH کمپلکسهای REE



شکل ۳- اثر غلظت 5-BrPADAP بر میزان جذب کمپلکس هولمیوم (0/4 p.p.m.) و کمپلکسهای دیگر

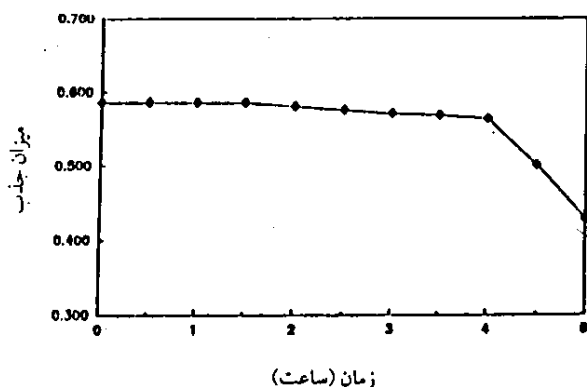


شکل ۴- اثر غلظت TritonX-100 بر میزان جذب کمپلکس هولمیوم (0/4 p.p.m.)

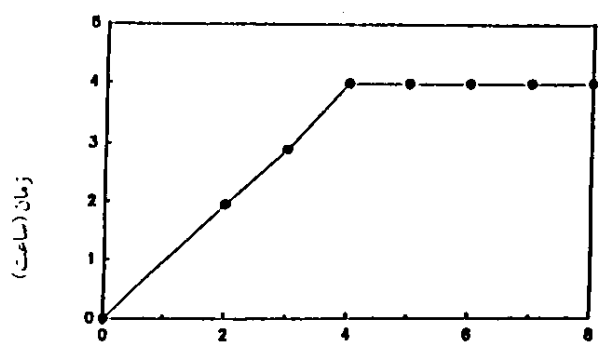
مسورد آزمایش، از محلولهای بافر (Buffer) ۵ میلی لیتری آمونیاک-اسیدنیتریک با pHهای ۶ تا ۱۱ استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که در محیطهای اسیدی و خنثی و قلیائی کمپلکس تشکیل می‌شود ولی، در محلولهای قلیائی رنگ محلول بنفش پررنگ می‌گردد. در pHهای بالاتر از ۱۰/۵، کمپلکس به صورت رسوب بنفش رنگ از محلول جدا می‌شود و ناپایدار است که حتی اضافه کردن ۱۰۰-TX نیز کمکی به حل شدن آن نمی‌کند. شکل ۲ منحنی تغییرات جذب این کمپلکسها را بر حسب pH محلول نشان می‌دهد. به طوری که ملاحظه می‌شود، مقدار pH بهینه که بیشینه میزان جذب در آن اتفاق می‌افتد برای این عناصر متفاوت ولی تقریباً نزدیک به هم است.

۳-۳- اثر غلظت واکنشگرها

شکل‌های ۳ و ۴ اثر غلظت‌های 5-BrPADAP و TritonX-100 را بر واکنش تشکیل کمپلکس هولمیوم (0/4 p.p.m.) نشان می‌دهند. از شکل ۳ می‌توان نتیجه گرفت که در مورد تمام کمپلکسها تا غلظت ۱۰۰ p.p.m.، با افزایش غلظت 5-BrPADAP میزان جذب افزایش می‌یابد ولی از غلظت‌های بیشتر از ۱۰۰ p.p.m.، واکنش تشکیل دهنده کمپلکس بطور کامل انجام نمی‌گیرد و در این غلظتها نسبت لیگاند به یون فلزی به حدی می‌رسد که تمام یونها موجود در محلول، در تشکیل کمپلکس شرکت می‌کنند. همچنین جذب کمپلکس Ho (0/4 p.p.m.) با ۲ تا ۸ میلی لیتر ۱۰۰-TX (5 v/v) و ۵ میلی لیتر 5-BrPADAP اندازه‌گیری شد؛ به طوری که شکل ۴ نشان می‌دهد مقدار جذب

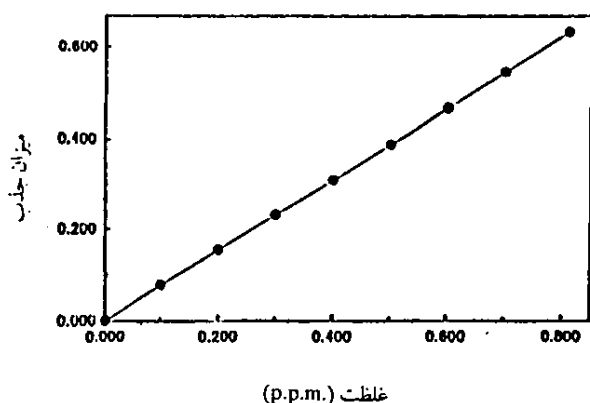


شکل ۴- زمان پایداری کمپلکس هولمیوم (۰/۷۵ p.p.m.)



حجم TritonX-100 (ml)

شکل ۵- اثر غلظت TritonX-100 بر پایداری کمپلکس هولمیوم (۰/۷۵ p.p.m.)



شکل ۶- نمودار سنجه‌بندی کمپلکس هولمیوم در شرایط بهینه

ثابت باقی می‌ماند ولی، وقتی مقدار TX-100 از ۲ میلی لیتر کمتر باشد محلول کدر می‌گردد و اندازه گیری میزان جذب با مشکل مواجه می‌شود. علاوه بر این، غلظت TX-100 بر پایداری کمپلکس اثر می‌گذارد (شکل ۶).

۳-۴- اثر دما

چون سرعت تعادل تشکیل کمپلکس زیاد است، دما اثری بر تشکیل کمپلکس ندارد.

۳-۵- پایداری

پس از اضافه کردن واکنشگرها و مخلوط کردن آنها، کمپلکس رنگی بی‌درنگ تشکیل می‌شود. شکل ۵، مدت پایداری کمپلکس Ho (۰/۷۵ p.p.m.) با 5-BrPADAP را در شرایط آزمایش نشان می‌دهد. میزان جذب تا حدود ۱/۵ ساعت ثابت باقی می‌ماند و از ۱/۵ تا ۴ ساعت بعد از تشکیل کمپلکس تغییر اندکی در میزان جذب مشاهده می‌شود (۳/۷۵ درصد کاهش در بیشینه جذب) ولی بعد از گذشت ۴ ساعت افت شدیدی در مقدار جذب دیده می‌شود.

اثر مقدار TX-100 بر پایداری کمپلکس در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزودن TX-100 (۰/۷۵)، از حجم ۲ تا ۴ میلی لیتر زمان پایداری کمپلکس افزایش می‌یابد و در حجم‌های بیشتر زمان پایداری ثابت باقی می‌ماند و افزایش مقدار TX-100 اثری بر جذب نخواهد داشت.

۳-۶- ضریب جذب مولی و حدود قانون بیر-لامبرت

مقادیر متفاوتی از هریک از یونهای نادر خاکی در شرایط آزمایشگاهی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و حدود غلظتهایی که قانون بیر-لامبرت در مورد آنها صادق است محاسبه شد. منحنی سنجه‌بندی (کالیبراسیون) کمپلکس در pH بهینه و بیشینه طول موج برای هولمیوم در شکل ۷ رسم شده است. ضریب‌های جذب مولی محاسبه شده حدود ۱۰۵ می‌باشند و نشان می‌دهند که واکنشهای رنگی تشکیل دهنده کمپلکس‌ها بسیار حساسند. قانون بیر-لامبرت تا حدود غلظت ۰/۸۱ p.p.m. برای این شش یون صدق می‌کند؛ در مورد محلولهایی که حاوی این یونها بطور دسته‌جمعی می‌باشند نیز قانون بیر-لامبرت تا حد غلظت ۰/۸ p.p.m. صدق می‌کند.

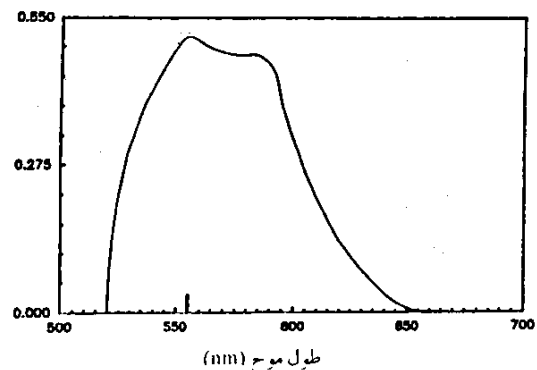
کمپلکسهائی با حساسیت بالا تشکیل می دهد ولی خاصیت انتخابی ندارد.

۴- بحث و بررسی نتایج

در این کار پژوهشی یونهای نادر خاکی با مقادیر بسیار کم با روش کمپلکس سنجی به وسیله واکنشگر 5-BrPADAP در حضور TritonX-۱۰۰ در محیط قلیائی و با طول موج ۵۵۵ نانومتر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. شرایط بهینه برای تشکیل کمپلکس تعیین و اندازه گیری این یونها بررسی و مطالعه شد. نتایج بدست آمده نشان می دهند که تشکیل کمپلکس در محلول آبی انجام پذیر است. این کمپلکس ضریب جذب مولی بسیار مناسبی دارد و با استفاده از روش کمپلکس سنجی می توان این گروه از یونها را دسته جمعی بطور همزمان اندازه گیری کرد، ولی در غلظتهای بالا روش انتخابی نیست و کمپلکس تشکیل شده فقط به مدت ۴ ساعت پایدار می ماند. این روش نیاز به آماده سازی اولیه دارد و باید نمونه به صورت محلول بکار رود.

بطور کلی بامقایسه محدودیتها و مزئیتهای این روش با روشهای تجزیه دیگر، از جمله تجزیه به روش فعال سازی نوترونی، می توان دریافت که در کاربردهای متداول، با توجه به اهداف مورد نظر، روش کمپلکس سنجی مقرون به صرفه، ساده و سریع برای دستیابی به نتایج قابل اعتماد است.

امید است در آینده نزدیک طرحهایی در جهت بهبود این روش و شرایط تجزیه ای که در زمینه سازوکار تشکیل کمپلکس و جداسازی یونهای از لانتانیدها با اعمال شرایط خاص به مرحله اجرا در آمده است بتوان در بهره برداری عملی از معادن و امکانات موجود در کشور به خوبی استفاده کرد.



شکل ۸- نمودار جذب کمپلکسهای
Ho+Ce+Sm+Eu+Dy+Lu (۱:۱:۱:۱:۱:۱)

۳-۷ اثرهای دسته جمعی عناصر نادر خاکی

نمودار جذب یونهای (۱:۱:۱:۱:۱:۱) Ho+Ce+Sm+Eu+Dy+Lu که غلظت هریک از آنها ۰/۱ p.p.m. است در pH=۹/۲۵ در شکل ۸ نشان داده شده است. برای مطالعه اثرهای تداخلی که ممکن است بر جذب یکدیگر تاثیر داشته باشند، انحراف استاندارد آنها محاسبه شد. از انحراف استاندارد آنها (SD ± ۰/۱۶۶) می توان نتیجه گرفت که اثر قابل توجهی بر روی جذب یکدیگر ندارند. این روش از تکرار پذیری مناسبی برخوردار است و محلول حاوی تمام یونها را می توان مورد تجزیه و تحلیل قرار داد.

۳-۸ اثرهای تداخلی یونهای مزاحم

۲۰ میکروگرم از یونهای نادر خاکی تحت شرایط آزمایشگاهی با یونهای مزاحمی که در سنگهای معدنی آنها وجود دارد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان می دهند که بعضی از یونها تا حد غلظتی خاص هیچگونه اثر تداخلی بر جذب کمپلکسها ندارند. این یونها عبارتند از:

Ca^{۲+} (۱۰۰ میکروگرم)، Mg^{۲+} (۱۰ میکروگرم)، Al^{۳+} (۱۰۰ میکروگرم)، Cr(IV) (۱۰۰ میکروگرم)، W(VI) (۵۰ میکروگرم)، Th^{۴+} (۲۰ میکروگرم)، U(IV) (۱۰ میکروگرم) و Sn^{۲+} (۵ میکروگرم). سایر یونها از جمله Ni^{۲+}، Cu^{۲+}، Cr^{۳+}، Ti(IV)، Bi^{۳+}، Mn^{۲+}، Cd^{۲+}، Fe^{۲+}، Co^{۲+} اثر تداخلی قابل توجهی نشان نمی دهند. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که 5-BrPADAP

References

1. L. Fernandez and R. Olsina, Synthesis and Characterization of 2-(3,5-Dichloro-2-Pyridylazo-5-Dimethylamino) Phenol as a Reagent for Determination of La "Talanta" 38(3), 339-41 (1991).
2. B. Kuznik, Solvent Extraction of Certain RE Ions with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol, "J. Inorg. Nucl. Chem" 43, 3363-9 (1981).
3. E.B. Sandell and H. Onishi, "Photometric Determination of Traces of Metal", 4th Ed., part I, wiley, New York (1978).
4. D.B. Gladilovich, V. Koban, Determination of the Sum of REE by Flow-Injection Analysis with Arsenazo III, PAR, CAS and BrPADAP Spectrophotometric Reagents, "Talanta" 35(4), 259-265 (1988).
5. J. Hernandez Mendez, Simultaneous Spectrophotometric Determination of Er and Pr with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol in the Presence of TX-100 "Talanta" 5,293-6 (1988).
6. G.J. Klopff and K.D. Cook, Surfactant Effects on the Spectrophotometry of the Gadolinium-Chrome Azurols Complex "Anal chim.Acta" 162,293-304 (1981).
7. J.H. Callahan and K.D. Cook, Mechanis of Surfactant-Induced Changes in the Spectrometry of Metal-Chrome Azurols Complexes, "Anal. chem". 56,1632-40 (1984).
8. S. Elchvk and R.M. Cassidy, Separation of the Lanthanides on High Efficiency Bonded Phases and Conventional Ion-Exchange Resins, "Anal, Chem". 51,1434-8 (1979).
9. D.J. Barkley, M. Blanchette, R.M. Cassidy and S. Elchuk, Dynamic Chromatographic Systems for the Determination of REE and Thorium in Samples from Uranium Ore Refining Processes, "Anal. chem". 58,2222-6 (1986).

STUDY OF DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS BY COMPLEXOMETRY

H. Ghafourian, H. Foroutan

Nuclear Research Center, P.O. Box 11365-8486, Tehran-Iran

Abstract

In this research work, complexometry method has been used for determination of Rare Earth Elements (REE).

The reactivity of 5-Bromo-2-(2-pyridylazo)-diethylamino phenol (5-BrPADAP) in the presence of Polyoxyethylene-iso-octano-phenylate (TritomX-100) has been studied and the optimum conditions such as effects of pH, concentration reagents and interference effect of coexistent ions has been established for the complexometry determination of the individual and mixed of REE. It was obtained that the absorption peak at 550 nm and its calibration curve to concentration 0.81 p.p.m. was linear.

The results was shown that this method is very sensitive ($E=1.16-1.29 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

It was shown that complexometry method is a worthwhile, simple, rapid and commercial technique having suitable precision and accuracy in design, separation and purification flowsheet from mineral containing REE.